



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Numéro de publication: **0 223 42 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

43 Date de publication du fascicule du brevet:
28.12.88

21 Numéro de dépôt: 88402160.5

22 Date de dépôt: 02.10.88

Int. Cl.: **F 16 D 69/02, F 16 D 65/12,
C 04 B 35/52**

54 **Matériau composite carbone-carbone pour pièces de friction, et son application aux dispositifs de freinage.**

20 Priorité: 02.10.85 FR 8514614

43 Date de publication de la demande:
27.05.87 Bulletin 87/22

45 Mention de la délivrance du brevet:
28.12.88 Bulletin 88/52

24 Etats contractants désignés:
FR GB IT

66 Documents cités:
FR-A- 2 257 821
GB-A- 2 012 671
GB-A- 2 055 776
GB-A- 2 099 385

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 28, Décembre
1974, page 360, résumé no. 1751171, Columbus, Ohio,
US; M.L. LIEBERMAN et al.: "Effect of gas phase
conditions on resultant matrix pyrocarbons in
carbon/carbon composites"

73 Titulaire: SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION
(S.E.P.) Société Anonyme dite: 24 Rue Salomon de
Rothschild, F-92150 Suresnes (FR)

72 Inventeur: Broquere, Bernard, 15 rue Jules Verne,
F-33100 Bordeaux (FR)
Inventeur: Lacombe, Alain, 21 rue Jean de la Fontaine,
F-33600 Pessac (FR)

74 Mandataire: Joly, Jean-Jacques et al, CABINET BEAU
DE LOMENIE 55, rue d'Amsterdam, F-75008 Paris (FR)

EP 0 223 642 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne les matériaux composites carbone-carbone pour formes des pièces de friction telles que, notamment, des disques et patins de freins et pièces de frottement d'embrayage à sec.

Il est bien connu d'utiliser les composites carbone-carbone pour réaliser des éléments de friction. Ces matériaux sont obtenus par densification d'un renfort en fibres de carbone au moyen d'une matrice de carbone. La matrice peut être mise en place au sein du renfort fibreux suivant différents procédés dont, notamment, l'infiltration en phase vapeur (CVI). On pourra, par exemple, se référer à la demande de brevet FR 2 189 207.

Pour l'obtention des meilleures performances possibles en utilisation en frottement, il est généralement considéré qu'un traitement thermique à haute température (THT) doit être effectué sur le matériau après infiltration de la matrice (voir notamment la demande de brevet FR 2 460 350 et le brevet US 3 970 174). Ce traitement THT, généralement effectué à une température d'au moins 2000°C, provoque la graphitisation du carbone et est destiné à apporter, par rapport au carbone non graphité, les avantages suivants:

- un coefficient de frottement légèrement plus élevé et plus stable en température,
- une conductivité thermique plus élevée, d'où une meilleure diffusivité thermique perpendiculairement aux surfaces de frottement avec, par conséquent, une évacuation plus rapide vers l'intérieur du matériau, de la chaleur engendrée sur ces surfaces, et
- une meilleure tenue à l'oxydation devant conduire à une moindre usure par oxydation aux températures élevées.

C'est pourquoi les matériaux composites carbone-carbone destinés à une utilisation en frottement, en particulier pour les disques de frein, sont actuellement soumis en fin d'élaboration à un traitement THT, malgré le coût de cette opération et le fait que la graphitisation affecte les propriétés mécaniques du matériau.

Ces inconvénients du traitement THT ont déjà été notés, et il est proposé dans le brevet US 4 339 021 de réaliser un traitement thermique à une température n'excédant pas 2300°C pour obtenir un indice de cristallinité particulier pour le carbone de la matrice. Même s'il n'est pas conduit à une température très élevée, un traitement thermique final reste donc toujours nécessaire.

Or, et ce de façon tout à fait surprenante, la demanderesse a découvert que, sous certaines conditions, le traitement THT pouvait être évité sans nuire aux performances du matériau dans un large domaine d'utilisation.

Ce résultat est atteint, conformément à l'invention, par le fait que le matériau est constitué de la façon suivante:

- Le renfort fibreux en carbone est formé de couches d'une texture fibreuse qui sont superposées et aiguilletées,
- la matrice carbonée est constituée de pyrocar-

bone essentiellement de type laminaire rugueux, qui est déposé au sein du renfort par infiltration chimique en phase vapeur, et

— la matrice est conservée dans son état « brut de dépôt », c'est-à-dire qu'elle n'est pas exposée à une température supérieure à sa température de dépôt, ce qui aurait pour effet de provoquer sa graphitisation plus ou moins complète.

Contrairement à ce que l'on pouvait attendre, le matériau composite ainsi obtenu a montré un comportement en frottement satisfaisant, en particulier pour des applications dans lesquelles l'énergie à absorber par les pièces de friction ne dépasse pas de préférence 1000 kJ par kilogramme de matériau de friction, ces applications allant des freins pour véhicules automobiles de compétition (formule 1) aux freins pour avions civils, et incluant notamment les freins pour trains à grande vitesse.

De plus, et toujours de façon inattendue, le matériau composite conforme à l'invention s'use moins rapidement dans les mêmes conditions d'utilisation, que celui ayant subi un traitement final.

S'ajoutent encore les avantages significatifs que constituent l'économie du traitement THT et de meilleures propriétés mécaniques par rapport aux matériaux ayant subi une graphitisation.

Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description détaillée donnée ci-après.

Dans cette description, référence sera faite aux dessins annexés sur lesquels:

la figure 1 illustre la variation de l'usure mesurée en fonction de la température de masse du matériau composite, cette température étant maintenue constante au cours de chaque frottement, au cours d'essais de tribologie réalisés avec un matériau de l'art antérieur et avec un matériau selon l'invention; et

la figure 2 illustre la relation entre le couple de freinage et la durée de freinage avec un dispositif de freinage d'un véhicule automobile de compétition en formule 1 utilisant un matériau composite de l'art antérieur, et avec un dispositif de freinage similaire utilisant un matériau composite selon l'invention.

Une des caractéristiques de l'invention consiste dans l'utilisation d'un renfort réalisé par aiguilletage de couches fibreuses superposées.

Des procédés de réalisation de renforts fibreux par aiguilletage sont décrits dans les demandes de brevet FR 2 584 106 et FR 2 584 107. Ces procédés consistent à superposer des couches d'une texture fibreuse bidimensionnelle soit par empilement de couches planes formées par des tronçons de bande, soit par enroulement d'une bande sur elle-même autour d'un mandrin. Au fur et à mesure de leur empilement ou superposition, les couches sont aiguilletées sur une profondeur égale à l'épaisseur de plusieurs couches. L'aiguilletage est réalisé avec une densité constante dans tout le renfort fibreux en faisant varier la distance entre les aiguilles et le support du renfort fibreux tout le long de l'élaboration de celui-ci.

Le matériau de renfort fibreux aiguilleté est utilisé pour réaliser une préforme voisine de la forme de la pièce à réaliser. Ainsi, pour la fabrication de disques de frein, on découpe des anneaux dans le renfort fibreux parallélépipédique formé par empilement et

aiguilletage de couches planes ou dans le renfort fibreux cylindrique formé par bobinage et aiguilletage d'une bande. Dans le premier cas, l'épaisseur du renfort est choisie en fonction de celle des disques à réaliser tandis que, dans le deuxième cas, ce sont les diamètres intérieur et extérieur du renfort qui sont choisis en fonction de ceux des disques à réaliser.

L'opération d'aiguilletage ne peut pas être effectuée sur des fibres de carbone car celles-ci se briseraient. Aussi, pour réaliser une préforme aiguilletée en fibres de carbone, on part de fibres d'un précurseur du carbone, on réalise une texture fibreuse bidimensionnelle (tissu, voile de corde, nappe de câbles,), on assemble par aiguilletage des couches superposées de cette texture, et on réalise la préforme avant de transformer le précurseur en carbone. Comme précurseur, on utilise avantageusement un polyacrylonitrile (PAN) à l'état pré-oxydé. Le précurseur est transformé en carbone par chauffage en atmosphère inerte à une température d'au moins 800°C.

De préférence, le taux volumique de fibres dans la préforme ainsi obtenue, c'est-à-dire le pourcentage du volume de la préforme occupé par les fibres, est compris entre 20 et 30%. On retrouve sensiblement le même taux volumique de fibres dans le matériau final.

La densification de la préforme est réalisée par infiltration de pyrocarbone. Comme cela est bien connu en soi, celle-ci est effectuée dans un four sous vide à partir d'un gaz, tel que le méthane, se dissociant sous l'effet de la chaleur.

Il est connu que, selon les conditions d'infiltration, différents types de pyrocarbone peuvent être déposés qui sont caractérisés par leur microstructure: laminaire lisse (LL), laminaire rugueux (LR), isotrope (I). Les différentes microstructures de pyrocarbone sont décrites dans un article de Loll et al publié dans «Carbon», 1977, 15 (6), p. 383-390.

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, la matrice est formée par du pyrocarbone laminaire rugueux, l'infiltration étant réalisée en plusieurs étapes successives pour atteindre, de préférence, un pourcentage de pyrocarbone déposé au moins égal à 55% du volume du matériau. L'homme de métier connaît les conditions d'infiltration à respecter pour obtenir ce type de pyrocarbone par l'infiltration chimique en phase vapeur. Il faut travailler sous une faible pression partielle d'hydrocarbure gazeux, généralement inférieure à 100 torrs (soit inférieure à $1,33 \cdot 10^4$ N/m²) et à une température relativement modérée, généralement comprise en 900 et 1100°C.

On peut noter ici que ce sont généralement des matrices de pyrocarbone de type laminaire rugueux qui sont déposées pour réaliser des matériaux composites carbone-carbone destinés à subir un traitement THT de graphitisation selon l'art antérieur. La raison tient à ce que la structure laminaire rugueuse est celle qui donne les caractéristiques les plus graphitiques après traitement THT, comme indiqué par Lieberman et al dans un article paru dans «Carbon» 1974, 12 (3), p. 233-241.

Toutefois, dans le cas de la présente invention, la microstructure laminaire rugueuse n'est pas choisie

pour obtenir les caractéristiques les plus graphitiques puisque, selon une caractéristique essentielle de l'invention, le matériau obtenu après densification par dépôt de la matrice ne subit par la suite aucun traitement à une température supérieure à sa température de densification en sorte que sa matrice reste à l'état «brut de dépôt».

Le matériau conforme à l'invention est parfaitement identifiable par l'homme de l'art. La texture aiguilletée apparaît de façon très caractéristique sur des coupes micrographiques effectuées suivant un plan contenant la direction d'aiguilletage.

La microstructure LR se distingue très nettement, par son aspect sur les micrographies, des autres microstructures LL et I que peut présenter une matrice de pyrocarbone. Il n'y a d'autre part pas de confusion possible avec d'autres formes de carbone provenant par exemple de la carbonisation de résines ou de brai. Enfin, l'état «brut de dépôt» de la matrice pyrocarbone de type LR se distingue de son état après traitement THT par le fait que la distance C/2 entre plans graphitiques de sa structure cristalline, qui se mesure par diffraction de rayons X d'une façon bien connue, est supérieure ou égale à 0,342 nm; le traitement THT a pour effet de réduire cette distance jusqu'à une valeur voisine de 0,336 nm.

Comme le montrent les exemples donnés ci-après, le matériau obtenu selon l'invention présente un très bon comportement en friction, malgré une diffusivité thermique plus basse que celle du matériau ayant subi un traitement final THT.

Le matériau selon l'invention convient plus particulièrement pour des applications en frottement dans lesquelles l'énergie absorbée par masse des pièces de friction ne dépasse pas environ 1000 kJ/kg. Ceci correspond approximativement à une température adiabatique maximale d'environ 750°C (par température adiabatique, on entend ici la température qui serait uniformément atteinte au sein du matériau en l'absence d'échanges thermiques avec le milieu environnant).

Exemple 1

Des essais de tribologie ont été réalisés avec des matériaux composites obtenus comme suit.

Une structure fibreuse bidimensionnelle est d'abord réalisée par formation de nappes de câbles en fibres PAN pré-oxydées, étalage-nappage d'une nappe sur une autre pour former trois couches avec des câbles orientés dans trois directions différentes, et pré-aiguilletage. Des bandes de cette texture fibreuse sont empilées sur un support et aiguilletées au fur et à mesure de leur empilement. L'aiguilletage est réalisé sur une profondeur de plusieurs bandes avec une densité d'aiguilletage constante. A cet effet, après aiguilletage de chaque bande, le support de l'empilement est écarté par rapport aux aiguilles d'une distance égale à celle de l'épaisseur d'une couche aiguilletée. Un tel procédé est décrit dans la demande de brevet FR 2 584 106 déjà citée.

Des préformes ayant la forme de pièces à réaliser sont découpées dans le renfort fibreux ainsi obtenu, puis soumis à la carbonisation pour transformer le PAN pré-oxydé en carbone. Le taux volumique de

fibres dans les préformes obtenues est d'environ 25%.

Ensuite, du pyrocarb ne laminaire rugueux st intr duit au sein des préformes par infiltration en phase vapeur. Le pyrocarbone est déposé par cracking d'un gaz naturel, constitué principalement de méthane, sous une pression absolue de 50 torrs (environ $6,7 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$) à une température de 1050°C . L'infiltration est conduite en plusieurs cycles successifs, avec écroutages intermédiaires, jusqu'à obtenir une densité d'environ 1,75, les écroutages consistant à éliminer la couche superficielle afin d'éviter une obstruction de la porosité de surface qui s'opposerait au dépôt du pyrocarbone au cœur du matériau.

Afin de réaliser des essais comparatifs, une partie des produits densifiés est soumise à un traitement final THT à une température de 2200°C pour réaliser la graphitisation du carbone de la matrice, conduisant ainsi à l'obtention de produits en matériau composite carbone-carbone selon l'art antérieur.

Plusieurs essais ont été réalisés en utilisant trois pions ayant une surface frottante de $15 \times 30 \text{ mm}$ et un disque, les pions et le disque étant réalisés en un même matériau composite carbone-carbone. La durée de chaque essai était 30 minutes au cours desquelles la température de masse du matériau du disque était maintenu à une valeur prédéterminée en utilisant des moyens de refroidissement commandés. Les pions étaient appliqués sur le disque le long d'une piste ayant un diamètre moyen de 250 mm, sous une pression de contact de 5 bars ($5 \times 10^5 \text{ N/m}^2$), la vitesse linéaire de disque le long de la piste de frottement étant 5 m/s.

Pour différentes températures du matériau composite, l'usure a été mesurée. Les résultats sont illustrés par la figure 1. Le trait plein représentant les résultats obtenus avec le matériau composite selon l'invention et les tirets représentant les résultats obtenus avec le matériau composite selon l'art antérieur ayant subi le traitement THT. Sur la figure 1, les valeurs du coefficient d'usure indiquées sont des valeurs relatives évaluées par rapport à la valeur maximale obtenue avec le matériau selon l'invention.

La figure 1 montre une diminution inattendue de l'usure par rapport à l'art antérieur, cette diminution étant tout à fait significative dans le domaine des températures relativement basses, c'est-à-dire le domaine des énergies à absorber relativement faibles.

Exemple 2

D'autres essais ont été réalisés au moyen d'un disque stator et d'un disque rotor ayant des diamètres extérieur et intérieur égaux respectivement à 54 mm et 30 mm, la surface de frottement étant approximativement égale à $15,6 \text{ cm}^2$.

Une première série d'essais a été effectuée avec des disques en un matériau A selon l'invention obtenu comme dans l'exemple 1, et une deuxième série d'essais a été réalisée avec des disques en un matériau B selon l'art antérieur et obtenu comme dans l'exemple 1.

Chaque série d'essais comprenait des essais réalisés à différents niveau d'énergie, à savoir:

- I: niveau d'énergie à absorber, par masse de matériau de friction, inférieure à 200 kJ par kg.
- II: niveau d'énergie compris entre 300 et 600 kJ/kg,
- III: niveau d'énergie compris entre 800 et 1000 kJ/kg.

Chaque essai comprenait 500 cycles de freinage, les cycles de freinage successifs étant séparés les uns des autres par un intervalle de temps suffisant pour permettre le refroidissement du matériau.

Le coefficient de frottement et l'usure mesurés sont donnés dans le tableau suivant:

Niveau d'énergie	coeff. d'usure relatif:			coeff. de frottement		
	I	II	III	I	II	III
Matériau A (invention)	1	1	4	0,35	0,39	0,39
Matériau B (art antérieur)	8	1	3	0,39	0,41	0,40

Il ressort que si le coefficient de frottement obtenu avec le matériau selon l'invention est sensiblement du même ordre que celui obtenu avec le matériau de l'art antérieur, une diminution significative de l'usure est observée pour des niveaux d'énergie relativement bas.

Exemple 3

Des essais ont été réalisés avec des ensembles de freinage multidisques bi-rotors pour avions civils, les dimensions des disques dans chaque ensemble étant les suivantes:

	Disques rotors	Disque stator central	Disques stators latéraux
Diamètre extérieur (mm)	451	419	419
Diamètre intérieur (mm)	281	249	249
Epaisseur (mm)	19	22	16

Trois différents ensembles de freinage ont été réalisés avec les mêmes matériaux A (invention) et B (art antérieur) que dans les exemples 1 et 2:
 Ensemble 1: tous les disques réalisés en matériau A,
 Ensemble 2: tous les disques réalisés en matériau B,
 Ensemble 3: les disques rotors réalisés en matériau A et les disques stators réalisés en matériau B.

Les trois ensembles ont été soumis aux mêmes essais au banc comprenant:

- une phase de simulation de «taxiage» à froid (roulage avant décollage) comprenant une suite de freinages avec application d'énergies allant de 10 à 100 kJ par kg de matériau de friction,
- une phase de simulation de freinage à l'atterrissage avec application d'une énergie d'environ 400 kJ/kg, et
- une phase de simulation de «taxiage» à chaud (roulage après atterrissage) comprenant une suite de freinages avec application d'énergies allant de 10 à 100 kJ/kg.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-après:

	Coefficient d'usure (par rapport à l'ensemble 2):	Coefficient de frottement
Ensemble 1	0,66	0,27
Ensemble 2	1	0,28
Ensemble 3	0,62	0,25

Il est tout à fait apparent que le matériau selon l'invention, que ce soit en frottement sur lui-même ou en frottement sur le matériau qui a subi le traitement final THT, s'use nettement moins que le matériau ayant subi le traitement final THT en frottement sur lui-même.

On peut noter ici que, dans tous les essais réalisés, l'usure a été déterminée par mesure de la diminution d'épaisseur totale des pièces en frottement mutuel.

Exemple 4

Des ensembles de freinage du type disque-patins ont été réalisés pour des véhicules automobiles de compétition en formule 1, les disques ayant des diamètres extérieur et intérieur respectivement égaux à 280 mm et 150 mm et une épaisseur de 16 mm, et les patins recouvrant des secteurs angulaires de 45° à 120° sur chaque face du disque, selon les performances souhaitées.

Des ensembles de freinage réalisés avec le matériau A obtenu comme dans l'exemple 1 ont apporté toutes satisfactions, ayant été effectivement utilisés en compétition en formule 1. Le coefficient de frottement obtenu se situe entre 0,35 et 0,50 pour des niveaux d'énergie allant de 300 kJ/kg à 600 kJ/kg. Il est également apparu que le maximum du coefficient de frottement est obtenu pratiquement instantanément avec le déclenchement de l'action de freinage, ce qui fait que la décélération maximale souhaitée est immédiatement obtenue, autorisant un freinage plus tardif et plus bref. Un tel résultat n'est pas obtenu avec des ensembles de freinage similaires utilisant un matériau composite ayant subi un traitement final THT. Cette différence est illustrée par la figure 2 où les lignes pleines et en tirets représentent la variation du couple de freinage en fonction de la durée de freinage respectivement avec le matériau selon l'invention et avec le matériau selon l'art antérieur.

Exemple 5

D'autres ensembles de freinage du type disque-patins ont été réalisés, ces ensembles étant destinés à être utilisés dans des trains à grande vitesse et ayant une structure telle que décrite dans la demande de brevet FR 2 557 240.

De tels ensembles de freinage sont destinés à être utilisés dans un domaine très étendu d'énergie appliquée aux pièces de friction, domaine pouvant aller de 20 à 1000 kJ/kg. De plus, la décélération souhaitée est relativement faible en valeur absolue (environ 1,3 m/s²) et la durée de freinage est relativement longue (une minute ou plus). Bien que ces conditions d'utilisation soient très différentes de celles rencontrées en compétition en formule 1 (décélération de 20 m/s² ou plus et durée de freinage de 2s ou moins), le matériau A selon l'invention a prouvé d'excellents résultats au cours d'un essai au banc: coefficient de frottement élevé (environ 0,30) et bonne stabilité et reproductibilité du coefficient de frottement pour des niveaux d'énergie supérieurs à 200 kJ/kg.

Exemple comparatif 6

Des essais semblables à ceux de l'exemple 2 ont été effectués avec un matériau de friction C différent du matériau A de l'exemple 1 en ce que la matrice était formée de pyrocarbone du type laminaire lisse laissée en son état «brut de dépôt». Le frottement s'est avéré instable, avec production de vibrations importantes dans la machine d'essai. De plus, l'usure du matériau C était plus du double de celle mesurée avec le matériau A selon l'invention, dans les mêmes conditions d'utilisation.

Revendications

1. Matériau composite carbone-carbone pour pièces de friction, comprenant un renfort fibreux en carbone formé de couches d'une structure fibreuse qui sont superposées et aiguilletées, et une matrice carbonée déposée au sein du renfort fibreux par infiltration chimique en phase vapeur de pyrocarbone, caractérisé en ce que la matrice est formée par du pyrocarbone de type laminaire rugueux et est conservée dans son état «brut de dépôt».
2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la structure fibreuse utilisée pour réaliser le renfort est obtenue à partir de fibres en polyacrylonitrile.
3. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le pyrocarbone est déposé jusqu'à représenter au moins 55% du volume du matériau.
4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le taux volumique de fibres dans le matériau est compris entre 20 et 30%.
5. Dispositif de freinage comportant au moins deux pièces de friction en matériau composite carbone-carbone entre elles, caractérisée en ce que l'une au moins des deux pièces de friction est en un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.
6. Dispositif selon la revendication 5, caractérisé

en ce que l'autre des deux pièces de friction est en matériau composite carbone-carbone réalisé par infiltration en phase vapeur de pyrocarbone au sein d'un renfort fibreux en carbone suivie d'un traitement thermique à haute température pour transformer le carbone en graphite.

7. Dispositif de freinage comportant au moins deux pièces de friction en matériau composite carbone-carbone coopérant entre elles, caractérisé en ce que les pièces de friction sont en un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

Claims

1. Carbon-carbon composite material for friction parts, said material comprising a carbon fiber reinforcement composed of layers of a fibrous structure which are superposed and needled, and a matrix of pyrolytic carbon of the rough laminar type deposited inside the carbon fiber reinforcement by chemical vapor deposition, characterized in that the matrix is formed by rough laminar pyrolytic carbon and is kept in its «as deposited» state.

2. Material according to claim 1, characterized in that the fibrous structure used for obtaining the carbon fiber reinforcement is obtained from polyacrylonitrile fibers.

3. Material according to any one of claims 1 and 2, characterized in that the pyrolytic carbon is deposited so as to represent at least 55% of the volume of the material.

4. Material according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the volume ratio of fibers in the material is comprised between 20 and 30%.

5. Braking assembly comprising at least two friction parts in carbon-carbon composite material characterized in that at least one of said two friction parts is in a material according to any one of claims 1 to 4.

6. Braking assembly according to claim 5, characterized in that the other of the two friction parts is made of a carbon-carbon composite material having a carbon matrix produced by chemical vapour infiltration of pyrolytic carbon followed by a very high temperature treatment for graphitizing the carbon.

7. Braking assembly comprising at least two friction parts in carbon-carbon composite material, which cooperate with each other, characterized in

that the friction pieces are in a material according to any one of claims 1 to 4.

Patentansprüche

1. Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundwerkstoff für Friktionsteile, aufweisend eine faserstoffhaltige Verstärkung aus Kohlenstoff, gebildet aus Schichten einer faserstoffhaltigen Struktur, die übereinander angeordnet und genadelt sind und eine kohlenstoffhaltige Matrix, abgelagert im Inneren der faserstoffhaltigen Verstärkung durch chemische Infiltration mit Pyrokohlenstoff-Dampfphase, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix durch Pyrokohlenstoff vom laminaren rauhen Typ gebildet ist und in ihrem «Rohablagerungs»-Zustand gehalten ist.

2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Ausführung der Verstärkung verwendete faserstoffhaltige Struktur ausgehend von Fasern aus Polyacrylnitril erhalten wird.

3. Werkstoff nach einem beliebigen der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Pyrokohlenstoff abgelagert wird, bis er wenigstens 55% des Volumens des Werkstoffes darstellt.

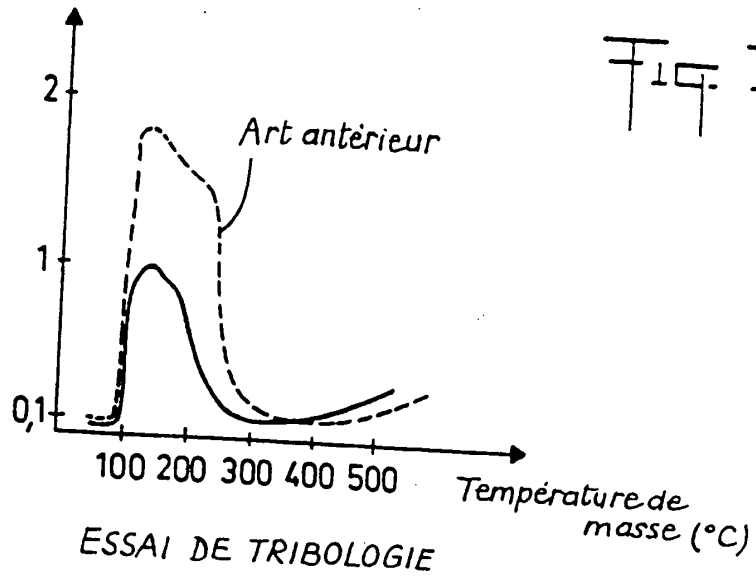
4. Werkstoff nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumenverhältnis von Fasern im Werkstoff enthalten ist zwischen 20 und 30%.

5. Bremsvorrichtung, umfassend wenigstens zwei mit einander zusammenwirkende Friktionsteile aus Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundwerkstoff, dadurch gekennzeichnet, dass das eine wenigstens der beiden Friktionsteile aus einem Material gemäß einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 4 ist.

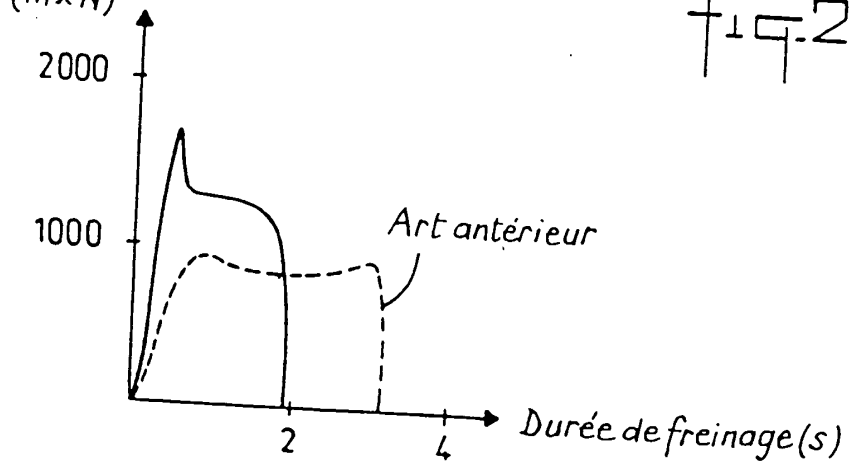
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das andere der beiden Friktionsteile aus einem Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundwerkstoff ist, ausgeführt durch Infiltration mit Pyrokohlenstoff-Dampfphase im Inneren einer faserstoffhaltigen Verstärkung aus Kohlenstoff, gefolgt von einer Wärmebehandlung mit hoher Temperatur, um den Kohlenstoff in Graphit umzuwandeln.

7. Bremsvorrichtung umfassend wenigstens zwei miteinander zusammenwirkende Friktionsteile aus Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundwerkstoff, dadurch gekennzeichnet, dass die Friktionsteile aus einem Material gemäß einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 4 sind.

Coefficient
d'usure relatif



Couple de freinage
(m x N)



ESSAI DE FREINAGE EN FORMULE 1

(19) European Patent Office (11) Publication number: 0 223,642
B1

(12) EXCERPT OF EUROPEAN PATENT

- (45) Publication date of the patent excerpt: 12/28/88
- (21) File No.: 86402/60.5
- (22) Date filed: 10/2/86*
- (51) Int. Cl. ⁴: F 16 D 69/02, F 16 D 65/12, C 04 B 35/52
- (54) CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIAL FOR FRICTION PARTS
AND ITS APPLICATION TO BRAKING ASSEMBLIES
- (30) Priority: 10/2/85 FR 8514814*
- (43) Publication date of the application: 8/27/87 Bulletin 87/22
- (45) Notice of Patent granting: 12/28/88 Bulletin 88/62*
- (64) Designated contracting states: FR GB IT
- (?) Documents cited:
FR-A-2,257,821*
GB-A-2,012,671
GB-A-2,066,776
GB-A-2,099,365
- CHEMICAL ABSTRACTS Vol. 81 No. 26*, December 1974, p.360,
Abstract No. 1761171, Columbus, Ohio, USA: M. L. Lieberman et al.:
"Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons in
carbon/carbon composites"
- (72) Proprietor: SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION (S.E.P.)
Societe Anonyme, 24 Rue Solomon de Rothschild F-62180* [illegible]
(FR)
- (73) Inventor: Broquere, Bernard, 15 rue Jules Verne, F-32160 Bordeaux (FR)
- Inventor: Lacombe, Alain, 21, rue Jean de la Fontaine, F-33600 [illegible]
(FR)

*Numbers are slightly illegible--Trans. Note.

(74) Agent: Joly, Jean-Jacques et al., CABINET BEAU DE LOMENIE 66*, rue d'Amsterdam, F-76008* Paris (FR)

Note: Anyone may oppose the granted European Patent in the European Patent Office within nine months from the notice of the granting of the European Patent in the European Patent Office. The opposition is to be filed in writing and to have grounds. It is considered filed when the opposition fees have been paid (Art. 99 (1) of the European Patent Convention).

Descripti n

The present invention concerns carbon-carbon composite materials to form friction parts such as, notably, brake disks and shoes and friction parts for dry clutching.

Using carbon-carbon composites to produce friction elements is well known. These materials are obtained by densifying a carbon-fiber reinforcement by means of a carbon matrix. The matrix can be positioned inside the fibrous reinforcement according to different processes that include, in particular, chemical vapor infiltration (CVI). For example, refer to Patent Application FR 2,189,207.

In order to obtain the best performance possible during use in braking, it is generally considered that a high temperature thermal treatment (HTT) must be effected on the material after infiltration of the matrix (see notably Patent Application FR 2,460,350 and US Patent 3,970,174). This HTT treatment, generally effected at a temperature of at least 2000°C induces the graphitization of the carbon and is designed to introduce, when compared with non-graphitized carbon, the following advantages:

- a slightly higher and more temperature-stable friction coefficient,
- a higher thermal conductivity, from which there results a better thermal diffusivity perpendicular to the friction surfaces with, consequently, a more rapid evacuation toward the interior of the material, of the heat generated on these surfaces, and

- a better oxidation resistance leading to less wear from oxidation at high temperatures.

This is why carbon-carbon composite materials designed for usage in braking systems, in particular for brake disks, are currently subjected to a final HTT treatment, despite the cost of this operation and the fact that the graphitization affects the mechanical properties of the material.

These disadvantages of the HTT treatment have already been noted, and it is proposed in US Patent 4,339,021 to conduct a thermal treatment at a temperature not exceeding 2300°C in order to obtain a particular index of crystallinity for the matrix carbon. Even if it is not conducted at a very high temperature, a final thermal treatment still remains necessary.

Now, and this is completely surprising, the applicant has discovered that, under certain conditions, the HTT treatment can be eliminated without adversely affecting the performance of the material in a broad range of use.

This result is attained, conforming to the invention, by the fact that the material is made up in the following way:

- The carbon fibrous reinforcement is formed of layers with a fibrous texture that are superposed and needled,
- The carbon matrix is made up of pyrocarbon essentially of the rough laminar type, which is deposited inside the reinforcement by chemical vapor infiltration, and

- The matrix is kept in its "as-deposited" state, i.e., it is not exposed to a temperature greater than its deposition temperature, which would have for an effect inducing a graphitization of varying extent.

Contrary to what was expected, the composite material thus obtained has shown a very satisfactory friction behavior, in particular for applications in which the energy absorbed by the friction parts does not surpass, preferably, 1000 kJ per kilogram of friction material, these applications ranging from formula-1 racing car brakes to brakes for civilian aircraft, and notably include brakes for high-speed trains.

Moreover, and still unexpectedly, the composite material conforming to the invention has a less rapid wear and tear under the same usage conditions as material having undergone a final treatment.

Adding to this again are the significant advantages that result from eliminating the HTT treatment and the better mechanical properties when compared with materials having undergone a graphitization.

The characteristics and advantages of the invention will become apparent upon reading the detailed description given below.

In this description, reference will be made to the attached drawings in which:

Figure 1 shows the variation of wear measured as a function of the mass temperature of the composite material, this temperature being maintained

constant during each braking, during tribology tests carried out with a material of the prior art and with a material according to the invention; and

Figure 2 illustrates the relationship between the braking torque and the duration of braking with a braking assembly of a formula-1 racing car using a composite material of the prior art, and with a similar braking device using a composite material according to the invention.

One of the characteristics of the invention consists of the use of a reinforcement produced by needling superposed fibrous layers.

Processes for producing fibrous reinforcements by needling are described in patent applications FR 2,584,106 and FR 2,584,107. These processes consist of superposing layers of a two-dimensional fibrous texture either by stacking of flat layers formed by strip sections, or by rolling of a strip over itself and around a mandrel. According to the extent of their stacking or superposition, the layers are needled over a depth equal to the thickness of several layers. The needling is produced with a constant density in the entire fibrous reinforcement by varying the distance between the needles and the support of the fibrous reinforcement throughout the manufacture of the latter.

The needled fibrous reinforcement material is used to create a preform close to the shape of the part to be produced. Thus, the manufacture of brake disks is conducted by cutting rings in parallelepiped fibrous reinforcements formed by stacking and needling of flat layers or in cylindrical fibrous reinforcements formed by coiling and needling a strip. In the first case, the thickness of the

reinforcement is chosen as a function of the thickness of the disks to be produced, while, in the second case, it is the inner and outer diameters of the reinforcement that are chosen as a function of those of the disks to be produced.

The needling operation cannot be effected on carbon fibers since the latter break. Thus, in order to produce a needled preform of carbon fibers, one starts with fibers of a carbon precursor: a two-dimensional fibrous texture is created (cloth, carded sheets, cable nets, etc.), superposed layers of this texture are assembled, and preforms are made before transforming the carbon precursor. As a precursor, one can advantageously use a polyacrylonitrile (PAN) in the pre-oxidized state. The precursor is transformed into carbon by heating in an inert atmosphere at a temperature of at least 800°C.

Preferably, the volume of the fibers in the preform thus obtained, i.e., the percentage of the volume of the preform occupied by the fibers, is comprised between 20 and 30%. Roughly the same volume of fibers is found in the final material.

The densification of the preform is produced by infiltration of pyrocarbon. As is well known in and of itself, this is effected in a vacuum oven from a gas, such as methane, which dissociates under the effect of heat.

It is known that, depending on the infiltration conditions, different types of pyrocarbon can be deposited, which are characterized by their microstructure: smooth laminar (SL), rough laminar (RL), and isotropic (I). The different

microstructures of pyrocarbon are described in an article of Loll and published in "Carbon", 1977, 15 (8), pp. 383-390.

According to an essential characteristic of the invention, the matrix is formed by rough laminar pyrocarbon, infiltration being produced in several successive steps to attain, preferably, a percentage of deposited pyrocarbon at least equal to 55% of the volume of the material. The expert knows the infiltration conditions to respect in order to obtain this type of pyrocarbon by chemical vapor infiltration. It is necessary to work under low partial pressure of gaseous hydrocarbon, generally less than 100 torrs (or less than $1.33 \cdot 10^4$ N/m²) and at a relatively moderate temperature, generally comprised between 900° and 1100°C.

It can be noted here that matrices of rough laminar-type pyrocarbon generally are deposited in order to produce carbon-carbon composite materials designed to undergo an HTT treatment for graphitization according to the prior art. This is due to the fact that the rough laminar structure is the structure that provides the most graphitic characteristics after HTT treatment, as indicated by Lieberman et al. in an article published in "Carbon" 1974, 12 (3), pp. 233-241.

However, in the case of the present invention, the rough laminar microstructure is not chosen in order to obtain the most graphitic characteristics, since, according to an essential characteristic of the invention, the material obtained after densification by deposition of the matrix does not then undergo

* Number is slightly illegible.—Trans. Note

any treatment at a temperature greater than its densification temperature, so that the matrix remains in the "as-deposited" state.

The material conforming to the invention is perfectly identifiable by the expert. The needled texture appears very characteristically on micrograph sections taken along a plane containing the needling direction.

The RL microstructure is very clearly distinguished from the other SL and I microstructures by its appearance on the micrographs, all of which can be present in a pyrocarbon matrix. There is also no confusion possible with other forms of carbon originating, for example, from the carbonization of resins or pitch. Finally, the "as-deposited" state of the pyrocarbon material of the RL type is distinguished by its state after HTT treatment, by the fact that the distance $C/2$ between graphitic planes of its crystalline structures, which is measured by x-ray diffraction in a well-known manner, is greater than or equal to 0.342 nm; the HTT treatment has for an effect to reduce this distance down to a value close to 0.336 nm.

As the examples given below show, the material obtained according to the invention has a very good behavior under friction, despite a thermal diffusivity lower than that of the material having undergone a final HTT treatment.

The material according to the invention is particularly suitable for friction applications in which the energy absorbed by the mass of the friction parts does not surpass approximately 1000 kJ/kg. This corresponds approximately to a

maximal adiabatic temperature in the neighborhood of 750°C (adiabatic temperature means here the temperature that would be uniformly reached inside the material in the absence of thermal exchange with the surrounding environment).

Example 1

Tribology tests were conducted with composite materials obtained as follows:

A two-dimensional fibrous structure is first made by formation of cable nets of pre-oxidized PAN fibers, roving-napping of one net over another to form three layers with cables oriented in three different directions, and preneedling. Strips of this fibrous texture are stacked on a support and needled in proportion to their stacking. Needling is produced over a depth of several strips with a constant needling density. For this purpose, after needling each strip, the stack support is moved away from the needles by a distance equal to that of the thickness of one needled layer. Such a process is described in patent application FR 2,584,106 cited above.

Preforms having the shape of the parts to be produced are cut in the fibrous reinforcement thus obtained, then subjected to carbonization to transform the pre-oxidized PAN into carbon. The volume of fibers in the preforms obtained is approximately 25%.

Then, rough laminar pyrocarbon is introduced inside the preforms by chemical vapor infiltration. The pyrocarbon is deposited by cracking a natural gas, principally made up of methane, under an absolute pressure of 60 torrs (approximately $6.7 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$) at a temperature of 1050°C . The infiltration is conducted in several successive cycles, with intermediate removal of crusts, until a density of approximately 1.75 is obtained, the crust removal consisting of eliminating the surface layer in order to prevent an obstruction of the porosity of the surface that would oppose the pyrocarbon deposition inside the material.

In order to conduct comparative tests, a portion of the densified products is subjected to a final HTT treatment at a temperature of 2200°C to carry out the graphitization of the carbon of the matrix, thus leading to obtaining products of carbon-carbon composite material according to the prior art.

Several tests were conducted by using three pieces having a braking surface of $15 \times 30 \text{ mm}$ and one disk, the pieces and the disk being made of the same carbon-carbon composite material. The duration of each test was 30 minutes during which the mass temperature of the material of the disk was maintained at a predetermined value by using controlled cooling means. The pieces were applied onto the disk along a track having an average diameter of 250 mm, under a contact pressure of 5 bars ($5 \times 10^5 \text{ N/m}^2$), the linear velocity of the disk along the friction track being 5 m/s.

The wear and tear was measured for different temperatures of composite material. The results are shown in Figure 1. The solid line represents the

results obtained with the composite material according to the invention and the dashed line represent the results obtained with the composite material according to the prior art having undergone HTT treatment. In Figure 1, the values of the wear coefficient indicated are relative values evaluated in comparison with the maximal value obtained with the material according to the invention.

Figure 1 shows an unexpected reduction of wear when compared with the prior art, this reduction being completely significant in the domain of relatively low temperatures, i.e., relatively low energy domain to be absorbed.

Example 2

Other tests were conducted by means of a stator disk and a rotor disk having outer and inner diameters respectively equal to 54 mm and 30 mm, the friction surface being approximately equal to 15.6 cm^2 .

A first series of tests was effected with disks of a material A according to the invention obtained as in Example 1, and a second series of tests was conducted with disks of a material B according to the prior art and obtained as in Example 1.

Each series of tests comprised tests conducted at different energy levels, i.e.:

I: energy level to be absorbed, per mass of friction material, less than 200 kJ per kg.

II: energy level comprised between 300 and 600 kJ/kg.

III: energy level comprised between 800 and 1000 kJ/kg.

Each test comprised 500 cycles of braking, the successive braking cycles being separated from one another by a time interval sufficient to permit the cooling of the material.

The friction and wear coefficients measured are given in the following table:

Energy level	Relative wear coefficient			Friction coefficient		
	I	II	III	I	II	III
Material A (invention)	1	1	4	0.35	0.39	0.39
Material B (prior art)	8	1	3	0.39	0.41	0.40

It appears that the friction coefficient obtained with the material according to the invention is roughly of the same order as that obtained with the material of the prior art, and a significant reduction of wear is observed for relatively low energy levels.

Example 3

Tests were conducted with multidisk birotor braking assemblies for civilian aircraft, the dimensions of the disks in each assembly being the following:

	Rotor disks	Central stator disks	Lateral stator disks
Outer diameter (mm)	451	419	419

Inner diameter (mm)	281	249	249
Thickness (mm)	19	22	16

Three different braking assemblies were produced with the same materials A (invention) and B (prior art) as in Examples 1 and 2;

Assembly 1: all disks made of material A

Assembly 2: all disks made of material B

Assembly 3: rotor disks made of material A and stator disks made of material B.

The three assemblies were subjected to the same bench tests comprising:

-- a phase of simulating cold "taxiing" (rolling before taking off) comprising a series of brakings with application of energies ranging from 10 to 100 kJ per kg of friction material.

-- a phase of simulating braking upon landing with application of an energy of approximately 400 kJ/kg, and

-- a phase of simulating hot "taxiing" (rolling after landing) comprising a series of brakings with application of energies ranging from 10 to 100 kJ/kg.

The results obtained are summarized in the table below:

	Wear coefficient	Friction coefficient
	(when compared with assembly 2)	
Assembly 1	0.66	0.27

Assembly 2	1	0.28
Assembly 3	0.62	0.25

It is completely obvious that the material according to the invention, both in regard to friction on itself and friction on the material that has undergone final HTT treatment, wears clearly less than the material having undergone the final HTT treatment in friction on itself.

It can be noted here that, in all the tests conducted, wear was determined by measurement of the reduction of total thickness of the parts by mutual friction.

Example 4

Braking assemblies of the disk-shoe type were produced for formula-1 racing cars, the disks having outer and inner diameters respectively equal to 260 mm and 150 mm and a thickness of 16 mm, and the shoes covering angular sections of 45° to 120° on each disk surface, according to the desired performances.

Braking assemblies produced with materials obtained as in Example 1 were completely satisfactory, having been effectively used in formula-1 competition. The friction coefficient obtained is situated between 0.35 and 0.50 for levels of energy ranging from 300 kJ/kg to 600 kJ/kg. It is also apparent that the maximum friction coefficient is obtained practically instantaneously with the

* Number is somewhat illegible—Trans. note.
 * Number is somewhat illegible.—Trans. Note

triggering of the braking action, as a result of which the maximal desired deceleration is immediately obtained, allowing a later and briefer braking. Such a result is not obtained with similar braking assemblies using a composite material having undergone a final HTT treatment. This difference is illustrated by Figure 2 where the solid line and dashed line represent the variation of the braking torque as a function of the braking duration with the material according to the invention and with the material according to the prior art, respectively.

Example 5

Other braking assemblies of the disk-shoe type were produced, these assemblies being designed to be used in high-speed trains and having a structure such as described in patent application FR 2,557,240.

Such braking assemblies are designed to be used in a very broad energy range applied to the friction parts, a domain that can range from 20 to 1000 kJ/kg. Moreover, the desired deceleration is relatively low in absolute value (approximately 1.3 m/s^2) and the braking duration is relatively long (one minute or more). Although these conditions of use are very different from those encountered in formula-1 racing (deceleration of 20 m/s^2 or more and braking duration of 2 s or less), material A according to the invention showed excellent results during a bench test: high friction coefficient (approximately 0.30) and good stability and reproducibility of the friction coefficient for levels of energy greater than 200 kJ/kg.

Comparative Example 6

Tests similar to those of Example 2 were effected with a friction material C differing from material A of Example 1 in that the matrix was formed from pyrocarbon of the smooth laminar type left in its "as-deposited state". Friction was shown to be unstable with production of significant vibrations in the test machine. Moreover, the wear of material C was more than double that measured with material A according to the invention, under the same usage conditions.

[Claims are given in English]

Figures

Figure 1

Relative wear coefficient

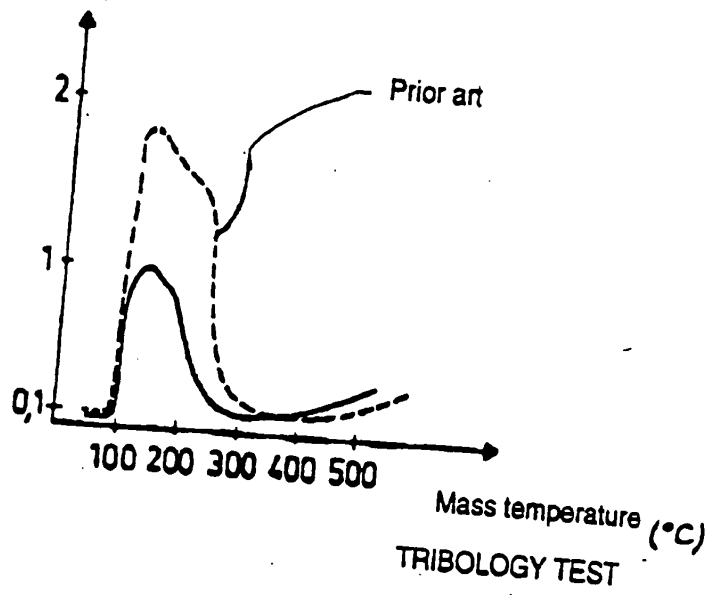
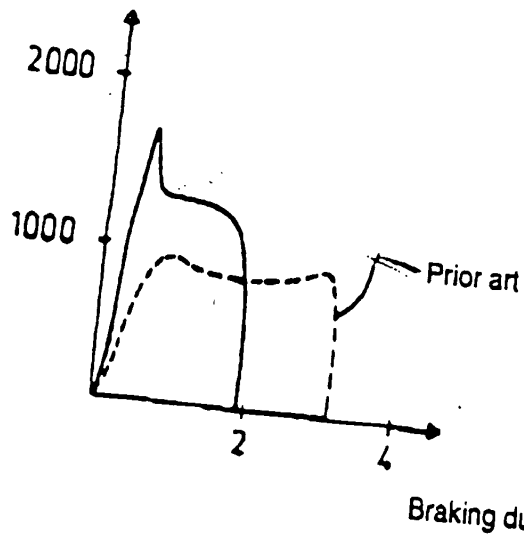


Figure 2

Braking torque (m x N)



FORMULA 1 BRAKING TEST